

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 8 月 1 1 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 2 3 4 4 3 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 2 3 4 4 3 0

出 願 人

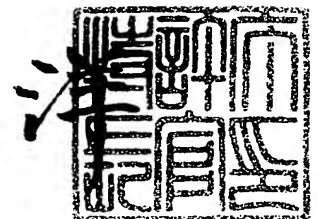
Applicant(s):

日本電信電話株式会社

2 0 0 5 年 8 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【官 報 口】	付 訂 願
【整理番号】	NTTH165460
【提出日】	平成16年 8月11日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	G01N 1/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号
【氏名】	日本電信電話株式会社内 丸尾 容子
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号
【氏名】	日本電信電話株式会社内 阪田 晴三
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号
【氏名】	日本電信電話株式会社内 小川 重男
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目3番1号
【氏名】	日本電信電話株式会社内 田中 融
【特許出願人】	
【識別番号】	000004226
【氏名又は名称】	日本電信電話株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100064621
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 政樹
【電話番号】	03-3580-0961
【選任した代理人】	
【識別番号】	100067138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	黒川 弘朗
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098394
【弁理士】	
【氏名又は名称】	山川 茂樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	006194
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	0205287

【請求項 1】

透明な多孔体と、  
前記多孔体の孔内に配置された検知剤と、  
前記多孔体の表面を被覆する透光性を備えた選択透過膜と  
を備え、  
前記検知剤は、オゾンガスと反応して可視領域の吸収が変化する色素を含み、  
前記選択透過膜は、ビニル基を含む化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものである  
ことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載のオゾンガスの検知素子において、  
前記単量体は、アクリル酸、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンの少なくとも 1 つである  
ことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のオゾンガスの検知素子において、  
前記有機高分子は共重合体であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、  
前記多孔体は、ガラスから構成されたものであることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、  
前記色素は、インジゴ環を有する  
ことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のオゾンガスの検知素子において、  
前記多孔体の平均孔径は、前記検知剤が入り込める以上の大きさで、かつ 20 nm 未満であることを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、オゾンガスを検出するために用いられるオゾンガスの検知素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、 $\text{NO}_x$ 、SPM (Suspended Particulate Matter)、光化学オキシダントによる大気汚染が生じ、環境に対する影響が問題とされている。光化学オキシダントは、オゾンなどの強い酸化性を持った物質を主成分とし、工場や事業所や自動車から排出される $\text{NO}_x$ や炭化水素などの汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により生成し、光化学スモッグの原因となっている。

【0003】

日本では、これらの物質について、環境基準が設定されており、各地の一般環境大気測定局において測定されている。例えば、光化学オキシダントは、環境基準として、1時間あたりに測定される平均値が、60 ppb以下となっている。また、これらは、紫外線吸収法などの自動測定法により測定されている。

【0004】

上述した自動測定法によるオゾンガス濃度測定によれば、数 ppb の微量なガスの測定が可能であるが、高価であり、かつ精度維持のための整備が常に必要となっている。また、これら装置による自動測定では、常に電力を必要とし、また保守管理が必要なため、維持をするために膨大な経費がかかる。加えて、電源、温度制御された設置環境、及び標準ガスの確保が必要となる。

【0005】

また、環境におけるガス濃度の分布調査や地域環境への影響評価を精度よく行うためには、観測点を多くして全国規模での測定調査を行う必要があるが、上述した自動測定の方法では、多くの観測点に対応させることが、非常に困難である。このため、容易に使用可能な、小型かつ安価なオゾンガス分析装置や簡易測定法が要望されている。

【0006】

このような中で、現在、半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサー、水晶発振式ガスセンサーなど、幅広くオゾンガス測定技術の開発が進んでいる。しかし、これらは、短時間での応答を評価するために開発されたものであり、測定データの蓄積が必要な監視用に開発されたものは少ない。従って、測定データの蓄積が必要な場合には、常時稼働させておく必要がある。

【0007】

また、上述したセンサーは、検出感度がサブ ppm 程度であるために、例えば 10 ppb のオゾンの測定など、実環境の濃度には対処できない。また、多くの場合、他ガスによる影響が無視できない。

また、検知管式気体測定器を使う方法があるが、この方法についても、測定箇所における短時間での測定を目的として開発されたものであり、測定データの蓄積的な使用は困難である。さらに、この方法では、測定者が現場に行かなければならないことや、測定間の色変化の読み取りに、個人差が発生するなどの測定精度上の問題がある。

【0008】

上述したオゾンガスの分析技術に対し、簡便で高感度なオゾンの分析技術として、孔内にオゾンと反応して可視領域の光吸収が変化する色素を備えた多孔体ガラスを検知素子として用いたオゾンガスの測定が提案されている（特許文献1参照）。この技術によれば、大がかりな装置を必要とせず、ppb オーダの高い精度でオゾンガスの測定が可能となっている。

【0009】

なお、本願は、特許審判に提出された先行技術文献の範囲に限定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を出願時までに発見するには至らなかった。

【特許文献1】特開2004-144729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上述した特許文献1に示された測定方法においては、環境にオゾンと同時に存在する二酸化窒素により、測定が妨害されるという問題があった。二酸化窒素ガスによる測定の妨害は、他のオゾン測定においても問題となっている。

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、二酸化窒素ガスによる妨害を抑制した状態で、かつ蓄積的な使用が可能な状態で、より簡便に精度良くオゾンガスの測定ができるようにすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明に係るオゾンガスの検知素子は、透明な多孔体と、多孔体の孔内に配置された検知剤と、多孔体の表面を被覆する透光性を備えた選択透過膜とを備え、検知剤は、オゾンガスと反応して可視領域の吸収が変化する色素を含み、選択透過膜は、ビニル基を含む化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものである。

この検知素子では、二酸化窒素が多孔体内に入り込むことが、選択透過膜により抑制される。

【0012】

上記オゾンガスの検知素子において、単量体は、アクリル酸、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンの少なくとも1つであればよい。また、有機高分子は共重合体であってもよい。例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などがある。また、多孔体は、ガラスから構成されたものである。

上記オゾンガスの検知素子において、色素は、インジゴ環を有するものであればよい。

また、上記オゾンガスの検知素子において、多孔体の平均孔径は、検知剤が入り込める以上の大きさで、かつ20nm未満であればよい。

【発明の効果】

【0013】

以上説明したように、本発明によれば、ビニル基を含む化合物を単量体（モノマー）とした有機高分子からなる透光性を備えた選択透過膜を備えるようにしたので、二酸化窒素が多孔体内に入り込むことが抑制されるようになり、二酸化窒素ガスによる妨害を抑制した状態で、かつ蓄積的な使用が可能な状態で、より簡便に精度良くオゾンガスの測定ができるようになるという優れた効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

図1は、本発明の実施の形態における検知素子102を用いたオゾンガス分析装置の構成例を示す構成図(a)及び一部断面図(b)である。図1(a)に示す分析装置は、発光部101、検知素子102、受光部103、変換増幅部104、A/D変換部105、および出力検出部106を有する。発光部101には、例えば、611nmの発光波長を有する橙色LEDである。また、受光部103は、例えば、フォトダイオードであり、例えば、190～1000nmの波長に受光感度がある。また、発光部101と受光部103は、発光部分と受光部分とが対向して配置されている。

【0015】

このような構成の分析装置においては、発光部101から出射された光を、検知素子102に照射し、検知素子102を透過した透過光を受光部103で受光する。検知素子102では、雰囲気中存在していたオゾンガスの濃度に比例して光の透過状態が変化してい

るので、この変化が、透過光の変化として受光部１０３により検出される。

#### 【００１６】

受光された透過光は、受光部１０３において光電変換されて信号電流として出力される。出力された信号は、変換増幅部１０４において増幅されて電流－電圧変換される。電圧に変換された信号は、Ａ／Ｄ変換部１０５においてデジタル信号に変換される。最後に、変換されたデジタル信号が、出力検出部１０６より検出結果として出力される。

#### 【００１７】

次に、検知素子１０２について、より詳細に説明する。

検知素子１０２は、図１（ｂ）の断面図に示すように、平均穴径が４ｎｍの複数の微細な孔１２２を備えた多孔質ガラスである多孔体１２１と、孔１２２内に設けられた検知剤１２３と、多孔体１２１の表面を覆うように形成されたプラスチック被膜からなる選択透過膜１２４とから構成されたものである。多孔体１２１は、例えば、コーニング社製のバイコール７９３０を用いることができる。また、多孔体１２１は、８（ｍｍ）×８（ｍｍ）で厚さ１（ｍｍ）のチップサイズである。なお、多孔体１２１は、板状に限るものではなく、ファイバ状に形成するようにしてもよい。

#### 【００１８】

検知剤１２３は、色素であるインジゴカルミン２ナトリウム塩と酢酸とを含むものである。

このような構成とした検知素子１０２の孔１２２内にオゾンガスが進入してくると、進入したオゾンガスにより検知剤１２３に含まれるインジゴカルミン２ナトリウム塩のインジゴ環の炭素炭素の二重結合が壊され、可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子１０２の色が変化した状態となる。

#### 【００１９】

このように、オゾンの存在により検知剤１２３に含まれる色素が分解されることで、検知素子１０２を透過する透過光の状態が変化するので、この変化によりオゾンガスの測定が可能となる。

加えて、図１に示す検知素子１０２は、選択透過膜１２４に覆われているようにしたので、孔１２２内部への二酸化窒素ガスの進入が抑制されるようになる。この結果、図１に示す検知素子１０２によれば、二酸化窒素ガスが存在している状態でも、二酸化窒素ガスによる妨害を受けることなく、オゾンの測定が可能となる。

#### 【００２０】

選択透過膜１２４は、例えば、ポリアクリロニトリルなどのビニル基を含む化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものであり、膜厚０．０５μｍ～１μｍ程度に形成されたものであればよい。１μｍを超えてあまり厚くすると、オゾンガスが透過しにくくなる。一方、０．０５μｍ以下に薄くしすぎると、膜の状態が維持しにくくなる。

#### 【００２１】

なお、選択透過膜１２４は、ポリアクリル酸、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどを単量体とする有機高分子やこれらを単量体とする共重合体（コポリマ）であってもよい。共重合体としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体などがある。また、選択透過膜１２４は、３５０～８００ｎｍの波長領域において所定値以上の高い透過率を有する材料から構成する。

#### 【００２２】

多孔質ガラス（ほう珪酸ガラス）からなる多孔体１２１は、平均穴径が２０ｎｍ未満であれば、波長２００～２０００ｎｍでの透過スペクトルの測定において、３５０～８００ｎｍの範囲の可視光領域で光が透過する。しかしながら、平均穴径が２０ｎｍを超えると、可視領域における光透過率が急激に減少する。従って、多孔体１２１は、平均孔径が２０ｎｍ未満とした方がよい。特に、波長３５０～８００ｎｍの範囲で透明であればよい。なお、平均穴径は、以降に示す検知剤が入り込める以上の大きさである。ところで、多孔体１２１の比表面積は重量１ｇ当たり１００ｍ<sup>2</sup>以上である。

次に、検知素子 1 0 2 の作製方法について説明する。

色素であるインジゴカルミン 2 ナトリウム塩を水に溶解し、更に酢酸を添加し、インジゴカルミン 2 ナトリウム塩 0 . 3 %、酢酸 1 N の水溶液（検知剤溶液）を作製する。

次に、上記検知剤溶液を所定の容器に収容し、容器に収容された検知剤溶液に、平均穴径 4 nm の多孔質ガラスである多孔体 1 2 1 が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、2 4 時間保持する。このことにより、多孔体 1 2 1 の孔 1 2 2 内部に、検知剤溶液が含浸する。

#### 【 0 0 2 4 】

2 4 時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より多孔体 1 2 1 を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体 1 2 1 を窒素ガス気流中に配置し、この状態を 2 4 時間以上保持して乾燥された状態とする。この結果、多孔体 1 2 1 の孔 1 2 2 内部に検知剤 1 2 3 が配置された状態が得られる。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン（約 1 0 ～ 6 0 p p b）の検出が可能である（特許文献 1 参照）。

#### 【 0 0 2 5 】

次に、ポリアクリロニトリルが 1 % 溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した検知素子 1 0 2 が浸漬された状態とする。この状態を 3 0 秒間保持した後、酢酸エチル溶液中より検知素子 1 0 2 を引き上げ、検知素子 1 0 2 が風乾された状態とする。この結果、多孔体 1 2 1 の表面が選択透過膜 1 2 4 で覆われた検知素子 1 0 2 が得られる。形成した選択透過膜 1 2 4 の膜厚は、0 . 3  $\mu$  m である（段差計の測定結果）。

#### 【 0 0 2 6 】

次に、上述した方法により作製した検知素子 1 0 2 を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子 A と、プラスチック被膜が形成されていない検知素子 B を用意する。検知素子 A は、検知素子 1 0 2 に同様である。

ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子 A、検知素子 B の厚さ方向の吸光度を測定する。

#### 【 0 0 2 7 】

次に、オゾンガスが 2 5 p p b 存在し、二酸化窒素ガスが p p b 以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子 A、検知素子 B が 1 0 時間晒された状態とする。検出対象の空気中に 1 0 時間晒した後、検知素子 A、検知素子 B の厚さ方向の吸光度を再度測定する。

次に、1 0 時間晒された検知素子 A、検知素子 B が、検出対象の空気中にさらに 1 0 時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度 1 0 時間晒した後、検知素子 A、検知素子 B の厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

#### 【 0 0 2 8 】

上述した 3 回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図 2 に示す。図 2 にはインジゴカルミン 2 ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である 6 0 0 n m における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子 A の結果を示し、黒丸が、プラスチック被膜が形成されていない検知素子 B の結果を示している。

#### 【 0 0 2 9 】

どちらの検知素子 A、検知素子 B とともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値 2 5 0 p p b  $\times$  h o u r で吸光度が 0 . 0 1 6 減少している。このように、プラスチック被膜で覆われている検知素子 A においても、被膜のない検知素子 B と同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約 1 0 ～ 6 0 p p b）の検出が可能である。また、2 回目より 3 回目の方が吸光度の減小が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

#### 【 0 0 3 0 】

次に、新たな検知素子 A 及び検知素子 B を用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子 A、検知素子 B の厚さ方向の吸光度を測定する。

ついで、200ppbの濃度のオゾンがけ直し、かつ一酸化窒素が100ppbにけ直る検出対象の空気中に、検知素子A及び検知素子Bが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

#### 【0031】

次に、10時間晒した検知素子A、検知素子Bが、検出対象の空気中にさらに10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子A、検知素子Bの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図3に示す。図3にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Aの結果を示し、黒丸が、プラスチック被膜が形成されていない検知素子Bの結果を示している。

#### 【0032】

どちらの検知素子A、検知素子Bともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値250ppb×hourで、検知素子Aでは0.016、検知素子Bでは0.032となる。このように、検知素子Bでは、図2に示した結果に比較して吸光度の減少量が増加している。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。

#### 【0033】

これに対し、検知素子Aでは、上記減少量が図2に示した結果に比較して変化しておらず、二酸化窒素ガスの影響を受けていないことがわかる。

以上に示したように、図1に示す検知素子Aによれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、選択透過膜124により進入しなくなり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。

#### 【0034】

次に、検知素子102の他の作製方法について説明する。

色素としてインジゴカルミン2ナトリウム塩、リン酸、及びリン酸2水素緩衝液を水に溶解した検知剤溶液を作製する。検知剤溶液におけるインジゴカルミン2ナトリウム塩の濃度は0.4%、リン酸及びリン酸二水素ナトリウムの濃度は50mmolとする。

次に、上記検知剤溶液に、平均穴径4nmの多孔質ガラスである多孔体が浸漬された状態とする。浸漬された状態は、例えば、24時間保持する。このことにより、多孔体の孔内部に、検知剤溶液が含浸する。

#### 【0035】

24時間浸漬された状態とした後、検知剤溶液中より上記多孔体を取り出して風乾する。ある程度に風乾された後、多孔体を窒素ガス気流中に配置し、この状態を24時間以上保持して乾燥された状態とする。このようにして得られた検知素子によれば、オゾンの存在により吸光度が変化し、大気レベルのオゾン（約10～60ppb）の検出が可能である。

#### 【0036】

次に、ポリアクリロニトリルが1%溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した上記検知素子が浸漬された状態とする。この状態を30秒間保持した後、酢酸エチル溶液中より検知素子を引き上げ、検知素子が風乾された状態とする。この結果、多孔体の表面が選択透過膜（プラスチック被膜）で覆われた検知素子Cが得られる。

#### 【0037】

次に、上述した方法により作製した検知素子Cを用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、検知素子Cとともに、選択透過膜が形成されていない検知素子Dを用意する。

ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を測定する。

#### 【0038】



次に、オゾンが $250 \text{ ppb}$ 以上存在し、一酸化窒素が $100 \text{ ppb}$ 以上存在しない検出対象の空気中に、検知素子C、検知素子Dが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

次に、10時間晒された検知素子C、検知素子Dが、検出対象の空気中にさらに10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

#### 【0039】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図4に示す。図4にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である $600 \text{ nm}$ における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Cの結果を示し、黒丸が、選択透過膜が形成されていない検知素子Dの結果を示している。

#### 【0040】

どちらの検知素子C、検知素子Dともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値 $250 \text{ ppb} \times \text{hour}$ で吸光度が $0.010$ 減少している。このように、選択透過膜で覆われている検知素子Cにおいても、被膜のない検知素子Dと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約 $10 \sim 60 \text{ ppb}$ ）の検出が可能である。

#### 【0041】

次に、新たな検知素子C及び検知素子Dを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を測定する。

ついで、 $25 \text{ ppb}$ の濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が $100 \text{ ppb}$ 存在する検出対象の空気中に、検知素子C及び検知素子Dが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

#### 【0042】

次に、10時間晒した検知素子C、検知素子Dが、検出対象の空気中にさらに10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子C、検知素子Dの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図5に示す。図5にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である $600 \text{ nm}$ における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Cの結果を示し、黒丸が、選択透過膜が形成されていない検知素子Dの結果を示している。

#### 【0043】

どちらの検知素子C、検知素子Dともにオゾンに晒すことにより吸光度が減少しているが、減少量はオゾン積算値 $250 \text{ ppb} \times \text{hour}$ で、検知素子Cでは $0.010$ 、検知素子Dでは $0.020$ となる。このように、検知素子Dでは、図4に示した結果に比較して吸光度の減少量が増加している。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものである。

#### 【0044】

これに対し、検知素子Cでは、上記減少量が図4に示した結果に比較して変化しておらず、二酸化窒素ガスの影響を受けていないことがわかる。

以上に示したように、検知素子Cによれば、測定対象雰囲気中存在する二酸化窒素が、多孔体を覆っている選択透過膜により進入しなくなり、二酸化窒素の妨害が抑制された状態でオゾンの検出が可能となっている。

#### 【0045】

ところで、上述では、検知剤123を色素であるインジゴカルミン2ナトリウム塩から構成したが、これに限るものではない。色素として、インジゴ、インジゴカルミン2カリウム塩、インジゴレッドなどを用いるようにしてもよい。

#### 【0046】

次に、比較のために、多孔体121（図1）がポリスチレンからなるプラスチック被膜

（ポリスチレン被膜）で覆われた検知素子について説明する。

はじめに、ポリスチレン被膜で覆われた検知素子の作製について説明する。

まず、前述と同様にして孔 1 2 2 内部に検知剤 1 2 3 が配置された多孔体 1 2 1 を用意する。

#### 【0 0 4 7】

次に、ポリスチレンが 1 % 溶解した酢酸エチル溶液に、乾燥した多孔体 1 2 1 が浸漬された状態とし、この状態を 2 0 秒間保持する。ついで、酢酸溶液中より多孔体 1 2 1 を引き上げ、検知素子 1 0 2 が風乾された状態とする。この結果、多孔体 1 2 1 の表面がポリスチレン被膜で覆われた検知素子が得られる。形成したポリスチレン被膜の膜厚は、0 . 2 5  $\mu$  m である（段差計の測定結果）。

#### 【0 0 4 8】

次に、上述した方法により作製したポリスチレン膜が被覆された検知素子を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子 E と、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子 F を用意する。検知素子 E は、検知素子に同様である。

ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子 E , 検知素子 F の厚さ方向の吸光度を測定する。

#### 【0 0 4 9】

次に、オゾンガスが 2 5 p p b 存在し、二酸化窒素ガスが p p b 以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子 E , 検知素子 F が 1 0 時間晒された状態とする。検出対象の空気中に 1 0 時間晒した後、検知素子 E , 検知素子 F の厚さ方向の吸光度を再度測定する。

次に、1 0 時間晒された検知素子 E , 検知素子 F が、検出対象の空気中にさらに 1 0 時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度 1 0 時間晒した後、検知素子 E , 検知素子 F の厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

#### 【0 0 5 0】

上述した 3 回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図 6 に示す。図 6 にはインジゴカルミン 2 ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である 6 0 0 n m における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子 E の結果を示し、黒丸が、ポリスチレン被膜が形成されていない検知素子 F の結果を示している。

#### 【0 0 5 1】

どちらの検知素子 E , 検知素子 F とともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値 2 5 0 p p b  $\times$  h o u r で吸光度が 0 . 0 1 6 減少している。このように、ポリスチレン被膜で覆われている検知素子 E においても、被膜のない検知素子 F と同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約 1 0 ~ 6 0 p p b）の検出が可能である。また、2 回目より 3 回目の方が吸光度の減小が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

#### 【0 0 5 2】

次に、新たな検知素子 E 及び検知素子 F を用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子 E , 検知素子 F の厚さ方向の吸光度を測定する。

ついで、2 5 p p b の濃度のオゾンが存在し、かつ二酸化窒素が 1 0 0 p p b 存在する検出対象の空気中に、検知素子 E 及び検知素子 F が 1 0 時間晒された状態とする。検出対象の空気中に 1 0 時間晒した後、検知素子 E , 検知素子 F の厚さ方向の吸光度を再度測定する。

#### 【0 0 5 3】

次に、1 0 時間晒した検知素子 E , 検知素子 F が、検出対象の空気中にさらに 1 0 時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度 1 0 時間晒した後、検知素子 E , 検知素子 F の厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

上述した 3 回の吸光度の測定（吸光光度分析）結果を図 7 に示す。図 7 にはインジゴカルミン 2 ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である 6 0 0 n m における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子 E の結果を示し、黒丸が、ポリスチレン被膜が形成

これにより、検知素子Eの吸光度が減少している。

#### 【0054】

どちらの検知素子E，検知素子Fともに、オゾンに晒すことにより吸光度が減少している。しかしながら、減少量はオゾン積算量 $250\text{ ppb} \times \text{hour}$ で、検知素子E，検知素子Fともに $0.032$ と同一である。これは、測定対象の空気に含まれている二酸化窒素ガスの影響であり、どちらの検知素子E，検知素子Fともに二酸化窒素ガスの影響を受けている。

このように、ポリスチレン被膜では、選択透過性の効果が得られない。

#### 【0055】

次に、比較のために、多孔体121（図1）がポリビニルアルコールからなるプラスチック被膜（ポリビニルアルコール被膜）で覆われた検知素子について説明する。

はじめに、ポリビニルアルコール被膜で覆われた検知素子の作製について説明する。

まず、前述と同様にして孔122内部に検知剤123が配置された多孔体121を用意する。

#### 【0056】

次に、ポリビニルアルコールが1%溶解した温水に、乾燥した多孔体121が浸漬された状態とし、この状態を20秒間保持する。ついで、温水中より多孔体121を引き上げ、検知素子102が風乾された状態とする。この結果、多孔体121の表面がポリビニルアルコール被膜で覆われた検知素子が得られる。形成したポリビニルアルコール被膜の膜厚は、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ である（段差計の測定結果）。

#### 【0057】

次に、上述した方法により作製したポリビニルアルコール膜が被覆された検知素子を用いたオゾンガスの測定例について説明する。まず、同様に作製した検知素子Gと、ポリビニルアルコール被膜が形成されていない検知素子Hを用意する。検知素子Gは、検知素子に同様である。

ついで、検出対象の空気に晒す前に、検知素子G，検知素子Hの厚さ方向の吸光度を測定する。

#### 【0058】

次に、オゾンガスが $25\text{ ppb}$ 存在し、二酸化窒素ガスが $\text{ppb}$ 以下でしか存在しない検出対象の空気中に、検知素子G，検知素子Hが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子G，検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

次に、10時間晒された検知素子G，検知素子Hが、検出対象の空気中にさらに10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子G，検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再々度測定する。

#### 【0059】

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図8に示す。図8にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である $600\text{ nm}$ における吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Gの結果を示し、黒丸が、ポリビニルアルコール被膜が形成されていない検知素子Hの結果を示している。

#### 【0060】

どちらの検知素子G，検知素子Hともに、オゾンに晒すことによりオゾン積算値 $250\text{ ppb} \times \text{hour}$ で吸光度が $0.016$ 減少している。このように、ポリビニルアルコール被膜で覆われている検知素子Gにおいても、被膜のない検知素子Hと同様に、オゾンに反応して吸光度が減少し、大気レベルのオゾン（約 $10 \sim 60\text{ ppb}$ ）の検出が可能である。また、2回目より3回目の方が吸光度の減少が大きく、どちらも蓄積的な使用（測定）が可能であることがわかる。

#### 【0061】

次に、新たな検知素子G及び検知素子Hを用意し、検出対象の空気に晒す前に、検知素子G，検知素子Hの厚さ方向の吸光度を測定する。

いて、20ppbの吸収のオフセットを付け直し、ガスを酸化窒素が100ppbに引き上げられる検出対象の空気中に、検知素子G及び検知素子Hが10時間晒された状態とする。検出対象の空気中に10時間晒した後、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

#### 【0062】

次に、10時間晒した検知素子G、検知素子Hが、検出対象の空気中にさらに10時間晒された状態とする。このように、検出対象の空気中に再度10時間晒した後、検知素子G、検知素子Hの厚さ方向の吸光度を再度測定する。

上述した3回の吸光度の測定（吸光度分析）結果を図9に示す。図9にはインジゴカルミン2ナトリウム塩の可視領域における吸収極大の波長である600nmにおける吸光度の変化を示す。黒四角が、検知素子Gの結果を示し、黒丸が、ポリビニルアルコール被膜が形成されていない検知素子Hの結果を示している。

#### 【0063】

どちらの検知素子G、検知素子Hともに、オゾンに晒すことにより吸光度が減少している。しかしながら、減少量はオゾン積算量 $250\text{ppb}\times\text{hour}$ で、検知素子G、検知素子Hともに0.032と同一である。これは、同時に含まれている二酸化窒素ガスの影響によるものと考えられる。

このように、ポリビニルアルコール被膜では、オゾンガスと二酸化窒素ガスとの選択透過性の効果が得られない。

#### 【0064】

ところで、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリアクリロニトリル膜は、酸素の透過度が $12\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、二酸化炭素の透過度が $25\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気の透過度が $82\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（文献1：プラスチック材料の各種特性の試験法と評価結果(5)、プラスチック Vol. 51(6)、119(2002)）。

#### 【0065】

また、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリスチレン膜は、酸素の透過度が $8100\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、二酸化炭素の透過度が $37000\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気の透過度が $120\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（文献1）。また、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリビニルアルコール膜は、水蒸気の透過度が $4400\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（文献1）。また、膜厚 $25\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニル膜は、酸素の透過度が $125\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、二酸化炭素の透過度が $760\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ であり、水蒸気の透過度が $45\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}/\text{atm}$ と測定されている（文献1）。

#### 【0066】

これらのプラスチック被膜の中で、前述したようにポリアクリロニトリル膜、また、ポリ塩化ビニル膜は、図1に示す選択透過膜124として用いることが可能であり、孔122内部への二酸化窒素ガスの進入を抑制できる。

これに対し、ポリスチレン膜及びポリビニルアルコール膜については、前述したように、二酸化窒素ガスの進入を抑制する傾向が観察されていない。

#### 【0067】

これらの差について考察すると、酸素や二酸化炭素の透過度が低いプラスチック材料ほど、より高い選択透過性が得られるものと考えられる。また、ビニル基を含む化合物を単量体とした有機高分子であっても、ビニルアルコールのように水溶性を有するプラスチック材料では、オゾンガスと二酸化窒素ガスとの選択透過性が得られないものと考えられる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0068】

【図1】本発明の実施の形態における検知素子を用いたオゾンガス分析装置の構成例を示す構成図(a)及び一部断面図(b)である。

【図2】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図 3】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図 4】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図 5】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図 6】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図 7】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【図 8】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

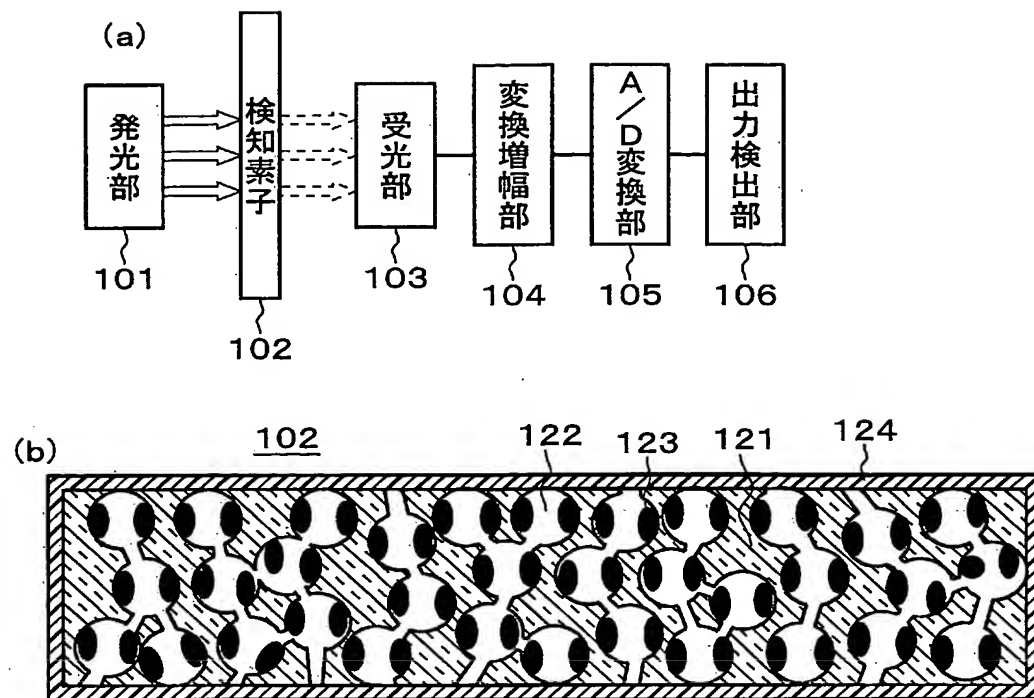
【図 9】検知素子の吸光度測定結果を示す特性図である。

【符号の説明】

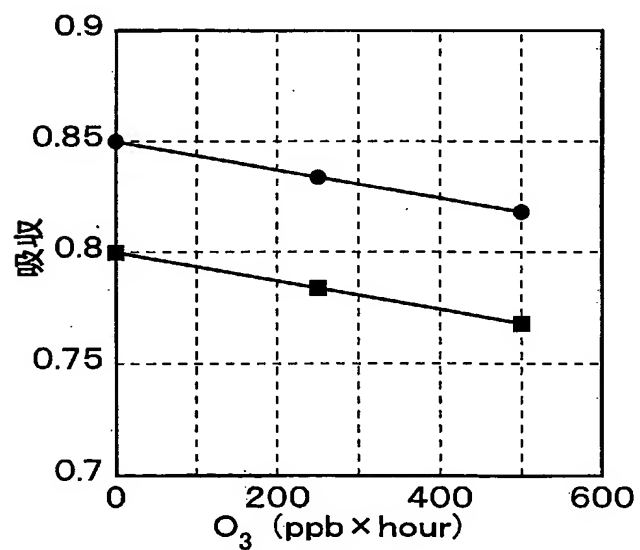
【0069】

101…発光部、102…検知素子、103…受光部、104…変換増幅部、105…  
A/D変換部、106…出力検出部、121…多孔体、122…孔、123…検知剤、1  
24…選択透過膜。

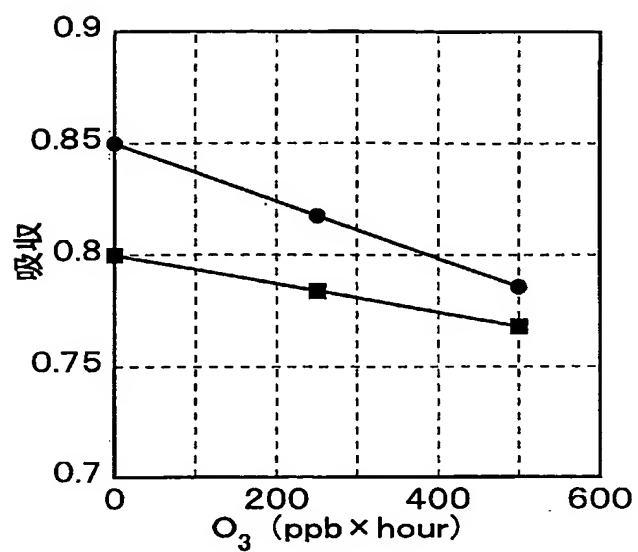
【 図 1 】



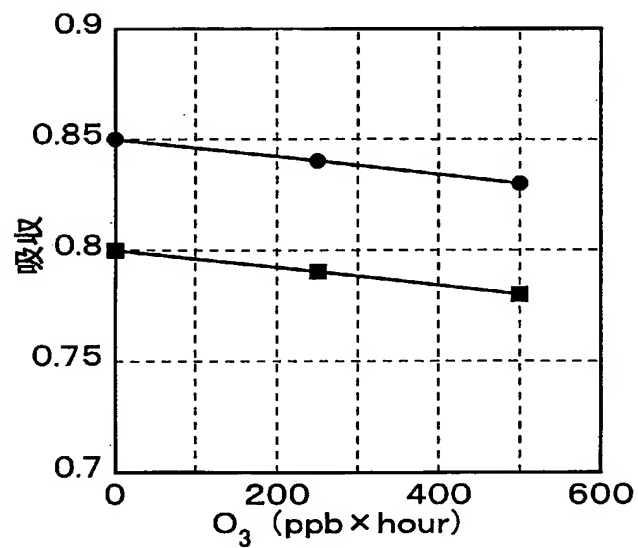
【 図 2 】



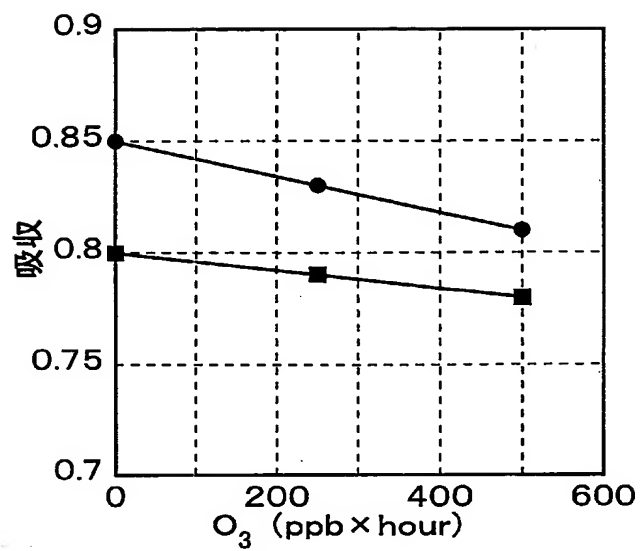
【图 3】



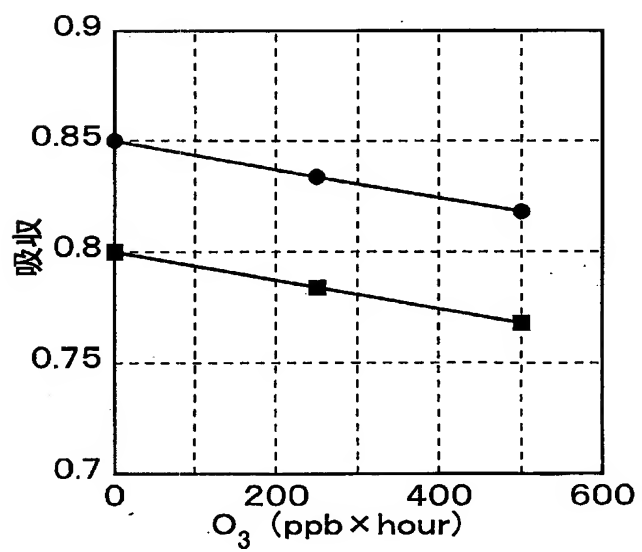
【图 4】



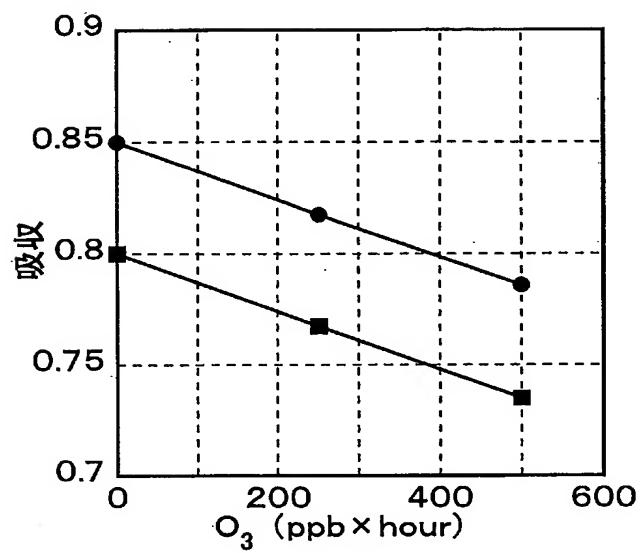
【図 5】



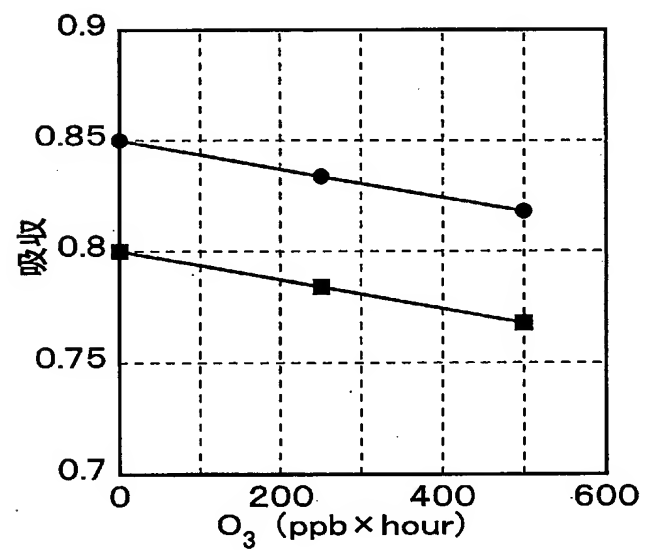
【図 6】

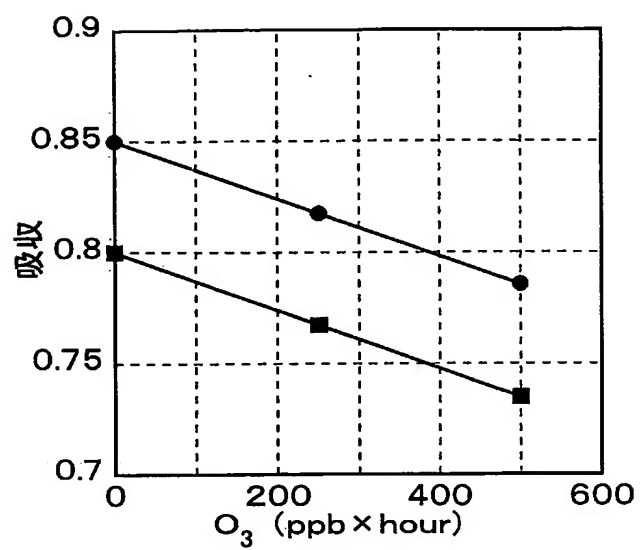






【 図 8 】





【要約】

【課題】二酸化窒素ガスによる妨害を抑制した状態で、かつ蓄積的な使用が可能な状態で、より簡便に精度良くオゾンガスの測定ができるようにすることを目的とする。

【解決手段】検知素子102を、平均穴径が4  $\mu\text{m}$ の複数の微細な孔122を備えた多孔質ガラスである多孔体121と、孔122内に設けられた検知剤123と、多孔体121の表面を覆うように形成されたプラスチック被膜からなる選択透過膜124とから構成する。選択透過膜124は、例えば、ポリアクリロニトリルなどのビニル基を含む化合物を単量体とした有機高分子から構成されたものであり、膜厚0.05  $\mu\text{m}$ ～1  $\mu\text{m}$ 程度に形成された状態とする。

【選択図】 図1

0 0 0 0 0 4 2 2 6

19990715

住所変更

5 9 1 0 2 9 2 8 6

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

日本電信電話株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/014689

International filing date: 10 August 2005 (10.08.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-234430  
Filing date: 11 August 2004 (11.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 15 September 2005 (15.09.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**